

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-035620

(43)Date of publication of application : 26.02.1982

(51)Int.Cl.

C21D 1/74

C21D 11/00

(21)Application number : 55-108734

(71)Applicant : ORIENTAL ENG KK

(22)Date of filing : 07.08.1980

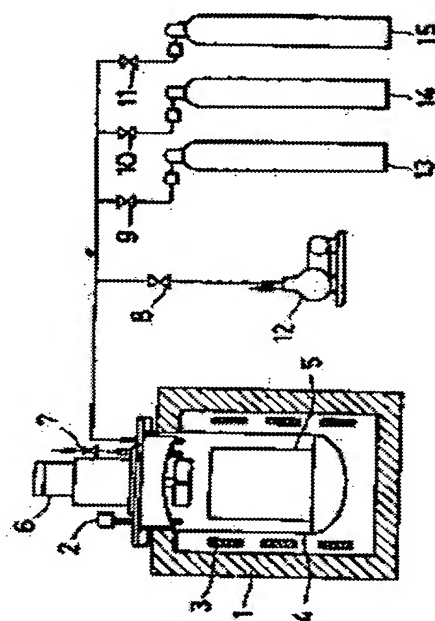
(72)Inventor : KABASAWA HITOSHI

## (54) METHOD FOR CONTROLLING FURNACE GAS IN BRIGHT HEAT TREATMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the brightness of an object to be treated, and prevent oxidation and decarburization by flowing mixed gases of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into a furnace at the temp. elevating, and introducing a gaseous hydrocarbon from the point of the time when a constant temp. is exceeded thereby regulating the amount of residual gaseous O<sub>2</sub>.

**CONSTITUTION:** A vacuum vessel incorporating a metal 5 to be treated and having an oxygen analyzer 2 and an agitator 6 is installed in an atmosphere heat treatment furnace 1. Next, the inside of the vessel 4 is evacuated, after which while N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> are being flowed, the temp. is elevated up to about 723° C. Thence, on attaining of about 723° C, the partial pressure of the residual O<sub>2</sub> in the vessel 4 is detected and is compared with a target set value of the O<sub>2</sub> partial pressure, and if the O<sub>2</sub> partial pressure is higher than the set value, a gaseous hydrocarbon is added to lower the O<sub>2</sub> partial pressure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—35620

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 21 D 1/74  
11/00

識別記号

庁内整理番号  
7217—4K  
6737—4K

⑬ 公開 昭和57年(1982) 2月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 光輝熱処理における炉気制御方法

① 特 願 昭55—108734

② 出 願 昭55(1980) 8月7日

⑦ 発 明 者 梶澤均

大宮市大字植田谷本137番地の

① 出 願 人 1 加茂川団地15号棟401号室  
オリエンタルエンジニアリング  
株式会社  
東京都荒川区西日暮里二丁目33  
番23号

⑧ 代 理 人 弁理士 森哲也 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

光輝熱処理における炉気制御方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炉内を大気圧より低い圧力に減圧する工程と、該炉の内圧が大気圧かその前後の圧力になるまで窒素ガスに水素ガスを適宜添加して炉内に導入する工程と、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを炉内に流して炉外に放出させながら昇温させる工程と、炉内が一定温度を超えた時点から酸素分析装置によつて炉内の残存酸素分圧を検出し目標とする酸素分圧設定値と比較して炭化水素ガスを炉内に導入し残存酸素量を制御する工程とからなる光輝熱処理における炉気制御方法。

(2) 酸素分析装置として酸素濃度電池を使用する特許請求の範囲第1項記載の光輝熱処理における炉気制御方法。

3. 発明の詳細な説明

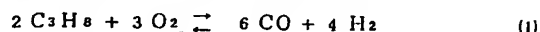
この発明は、光輝熱処理における炉気制御方法

に関し、特に炉内の昇温時に窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを炉内に流し、一定温度を超えた時点から残存酸素分圧を検出し、この検出値と設定値とを比較して炭化水素ガスを導入し、残存酸素量を規制することにより炉気を光輝熱処理に最も適した条件に制御するものである。

従来、被処理金属の雰囲気熱処理において、酸化、脱炭、炭化等を生じさせずに被処理金属を加熱する方法として、種々の炉気制御方法が提案されている。たとえば、この発明者らによつてなされた特開昭53—110909号公報では、先ず炉内を大気圧より低い圧力まで減圧し、その後、炉内圧力が大気圧かその前後の圧力になるまで窒素ガスにプロパンやブタン等の炭化水素ガスを適宜添加して導入し、次いで炉内を昇温して炉内温度が温度723℃を超えた時点から酸素分析装置によつて炉内の残存酸素量を検知し、その検出値が設定値よりも高い場合は炭化水素ガスを添加し、炉内酸素と反応させて一酸化炭素や水素ガス等の還元性ガスに変え、検出値が設定値よりも低い場

BEST AVAILABLE COPY

合は空気等の酸化性ガスを導入して残存酸素量を一定値に保持させるようにした方法を用いている。炭化水素ガスとして、たとえばプロパンを導入する場合の反応は、次のようになる。



この制御方法によると、旧来のプロパン等の炭化水素ガス、またはアルコール等の有機溶剤を窒素ガスに添加した雰囲気ガスを多量に流しながら加熱処理する方法や、被処理金属に酸化防止剤を塗布して酸化雰囲気（大気）中、または窒素雰囲気中で加熱処理する方法に比べ、酸化、脱炭等は皆無であり、真空熱処理方法によらずに所期の目的を経済的に、かつ完全に達成し得るという利点がある。

しかしながら、この制御方法は酸化、脱炭等を防止する点では、すぐれた効果を取め得るが、その反面、被処理金属表面の光輝性が必ずしも十分には得られないという問題が残されていた。

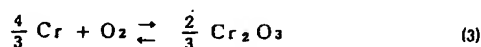
すなわち、この方法では炉内を減圧した後、大気圧前後の圧力になるまで窒素ガスに炭化水素ガ

この発明は、上記の問題を解決するためになされたもので、この発明の目的は、低温域で活性合金元素と炉内残存酸素とを反応させず、かつ昇温段階で被処理金属表面の付着物を炉外に放出させて光輝性を高くすることにある、またこの発明の目的は、炉内残存酸素量を制御して酸化、脱炭を生じない熱処理を行なうことにある。

すなわち、この発明は、炉内を大気圧より低い圧力に減圧する工程と、該炉の内圧が大気圧かその前後の圧力になるまで窒素ガスに水素ガスを適宜添加して炉内に導入する工程と、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを炉内に流して炉外に放出させながら昇温させる工程と、炉内が一定温度を超えた時点から酸素分析装置によつて炉内の残存酸素分圧を検出し目標とする酸素分圧設定値と比較して炭化水素ガスを炉内に導入し残存酸素量を制御する工程とからなる光輝熱処理における炉気制御方法に係る。

この発明の方法は、先ず炉内を大気圧よりも低い圧力、たとえば 0.5 Torr に減圧した後、炉内

ガスを適宜添加して導入しているが、この雰囲気で昇温すると、被処理金属中の活性合金元素（たとえば Ti, Cr, Mo 等）が低温域で酸化されるため、被処理金属表面が着色することになる。反応式を次に示す。



このような活性合金元素と炉内残存酸素との反応が低温域で生ずるのは、炭化水素ガスと炉内残存酸素とは 600℃ 前後の高温域でなければ十分に反応しないからである。

また、この方法では、雰囲気を密閉した状態で熱処理が行なわれるため、被処理金属の表面に、たとえば防錆剤、潤滑剤等の油脂類、前洗浄に用いたアルカリ洗浄剤や有機溶剤等の残留物、あるいはリン酸皮膜などが極く少量付着している場合でも、これらの付着物が酸化物や炭化物となつて表面に残ることになる。

圧力が大気圧かまたはその前後の圧力になるまで窒素ガスに適宜量の水素ガスを添加しながら炉内に導入する。

水素ガスの添加量は、被処理金属の材質や所望の光輝性に依りて選定する必要があるが、一般には炉内容積の 2%～6% 程度のもので十分である。しかし、後述する実施装置を用いれば、100% 水素ガスを用いても爆発の危険はない。

この雰囲気で昇温すると、水素ガスは 600℃ 以下の低温域において炉内残存酸素と反応して水分を生成する。

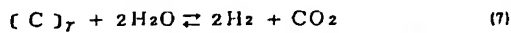
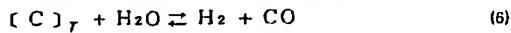


このように、炉内残存酸素は被処理金属中の活性合金元素と反応することなく、水素ガスと反応して水分となるから、低温域で安定した雰囲気が得られる。このため、活性合金元素の酸化による被処理金属表面の着色は生じない。

次いで、さらに昇温する段階では、窒素ガスに適宜量の水素ガスを添加した混合ガス（炉内と同組成のガス）を少量炉内に流しながら炉外に放出

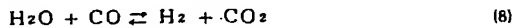
させてガス置換を行なう。このガス置換によつて被処理金属表面の油脂類その他の付着物が炉外に排出される。したがつて、この昇温段階で、これらの付着物の酸化物、炭化物が被処理金属表面に残留して光輝性を損うことがない。このガス置換に必要な混合ガスの流量は、炉内容積の1~2倍程度とするのが好ましい。

次に、炉内を密閉した状態で昇温を続けるが、炉内温度がほぼ723℃を超えると、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスのみの雰囲気では、脱炭が生ずるおそれがある。つまり、低温域で安定化していた水分が、下記式(6)、(7)のように被処理金属表面の炭素と反応するからである。



ここに $[C]_r$ は被処理金属中の炭素

そして、上記式(6)、(7)の反応によつて生成されたCO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oは、下記式(8)に示す水性反応によつて平衡状態に達する。



$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} \quad (9)$$

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ + 2RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (10)$$

ここに R = ガス定数

T = 絶対温度

P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 炭酸ガス分圧

P<sub>CO</sub> = 一酸化炭素分圧

P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 酸素分圧

式(10)から、P<sub>O<sub>2</sub></sub>がわかれば P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO</sub>が求められるから、これによつて酸化、還元を判定することができる。同様にして、



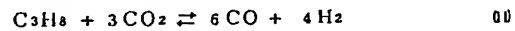
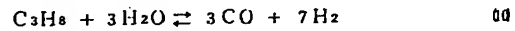
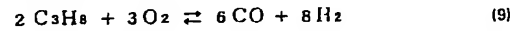
において、自由エネルギー  $\Delta G^\circ$  は

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} \quad (12)$$

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ + 2RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (13)$$

式(13)から、P<sub>O<sub>2</sub></sub>がわかると、水分分圧 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> と

そこで、炉内温度がほぼ723℃を超えた時点で、酸素分析装置、たとえば酸素濃度電池によつて炉内残存酸素を検出し、その検出値が設定値よりも高い場合は、プロパン C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> のような炭化水素ガスを添加する。添加されたプロパン C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> は下記式のように O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等の酸化性ガスと反応して、CO、H<sub>2</sub>等の還元性ガスを生成し、酸素分圧を低下させる。



ところで、各酸化性ガスの間には、次のような関係があり、反応速度が大きくなるほぼ723℃以上では平衡関係が成立するから、酸素分圧を検出することにより、酸化性雰囲気であるか、または還元性雰囲気であるかを知ることができる。たとえば



において、自由エネルギー  $\Delta G^\circ$  は

水素分圧 P<sub>H<sub>2</sub></sub> との比 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> が求められるから、これによつて酸化、還元を判定する。

次に、この発明の方法を実施する装置を第1図に示す。1は、被熱処理金属を処理する雰囲気熱処理炉で、その内部に該雰囲気熱処理炉1の炉内を加熱する為の発熱体を有し、その内側内部に耐熱鋼性の下部を閉じた円筒状で上部が開いた真空容器4を有し、該真空容器4内に被処理金属5が載置される。そして該真空容器4の上部開口部には酸素分析装置2及び該炉内の雰囲気を攪拌する攪拌装置6ならびにバルブ7が着脱自在に該真空容器の蓋を兼ねて載置されて真空容器の一部を構成している。そして、該真空容器4とそれぞれバルブ8、9、10、11を介して真空ポンプ12、窒素ガスポンプ13、水素ガスポンプ14、プロパンガスポンプ15が配管連結されている。該被処理金属を合金工具鋼であるSKD-61の材質で製作されたアルミダイキャスト用金型を熱処理する場合を第1図について述べれば、該雰囲気熱処理炉1の炉内温度が約150℃以下の状態

で、該真空容器4内に被処理金属5を載置し、その後炉蓋を兼ねた攪拌装置6を該真空容器4の上部開口部に載置し、バルブ8を開き該真空ポンプ12により炉内圧力を0.1 Torrに減圧し、その後該バルブ8を閉め、バルブ9、10を開き該炉内の圧力が760 Torrになるまで炉内に窒素ガスと水素ガスを少量添加して導入した。次いでバルブ7を開き、炉内温度がほぼ723℃になるまで窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを炉外に放出させながら炉内に導入し続け、その後バルブ7とバルブ9、10を閉め、そしてバルブ11を開けて先に導入した窒素ガスと水素ガスとの混合ガスの約2倍のプロパンガスを導入し、バルブ11をしめ、その後該炉の炉温を該被処理金属5の中間保持温度である850℃まで昇温し、その温度で2時間保持した。その後処理温度を1030℃まで昇温し1時間保持して、該被処理金属5を該真空容器4内に載置したまま該雰囲気熱処理炉1から上方に抜き出し、図示していない冷却装置に入れ、該真空容器4の外部より冷却して該被処理金属5

を該攪拌装置6で急速に炉気冷却した。金属顕微鏡で倍率400倍で検鏡したところ該被処理金属5を酸化、脱炭、浸炭もなしにきわめて良好な光輝状態で処理ができた。ここで炉内温度が1030℃になつてから1時間保持している間、炉内に挿入された酸素濃淡電池による酸素分析装置2で酸素分圧 $10^{-18}$  atmの値になる様に、バルブ11により手動操作した。そして炉内圧力は800 Torr以上になつた場合図示されていないリリーフ弁により常に炉内圧力800 Torr以上にならない様にして処理を行つた。

かかる方法によれば、真空中で加熱する真空熱処理炉と異なり、大気圧前後の圧力下で攪拌装置で炉内を攪拌するため、対流伝熱の効果が輻射伝熱に加わつて、被処理金属は、均一に速く加熱され、また真空容器内に被処理金属を設置して処理するので、非常に気密性が高く、酸化性のガス等を真空容器内に不本意に吸入されることなく、酸素分析装置によつて酸化、脱炭、浸炭等の反応を被処理金属に起すことなく、多量の窒素ガスを消

費することなく、非常に経済的に、きわめて光輝性の高い状態で理想的に処理できる。

また、炉内の減圧最高圧力を、この発明の効果を充分発揮できる0.1 Torr程度とすることができ、真空排気装置の容量も小さく簡単なロータリーポンプで良く、かつ装置全体が簡単なため真空熱処理炉と同等の熱処理品質で装置の製作費が真空熱処理炉の $1/2$ 以下であるという経済的效果も認められる。

前述した実施例では、酸素分圧の計測値を見て、手動で炉気制御する例について述べたが、自動的に炉気制御する方法についてもその1例を自動炉気制御を説明する第2図に示すブロック図の方法で実施できる。第2図について説明すれば、調節計18は、制御する酸素量の値を設定する設定部16と、炉内の酸素量を分析しその結果を電気信号として出力する酸素分析装置2の出力を受けて比較し調節する為の調節信号を出力する調節アンプ17とを有している。調節アンプ17は、第1図において8、9、10、11で示す弁に相当す

る電磁弁19に電気的に接続し、更に電磁弁19は、炉1に接続される。炉1は、前述の如く酸素分析装置2を介して調節計18に電気的に接続されている。

また、炉内の圧力を大気圧より低い圧力に減圧して、酸化性雰囲気を除却する効果は、圧力が低ければ低いほど効果が上り、大気圧より低い圧力範囲で高ければ高くなるほど効果が低下するものであるが、該酸化性雰囲気を除却する効果と経済性の見地から特に0.1～50 Torr程度に減圧するのが良好である。しかしそれ以外の圧力でも大気圧より低い圧力に減圧して実施することでもこの発明の有効な実施態様である。

この発明によれば、低温域では炉内残存酸素が被処理金属中の活性合金元素と反応することがなく、安定した炉内雰囲気が保たれるから、被処理金属の着色による光輝性の低下が防止されるだけでなく、昇温段階では、炉内雰囲気ガスの置換が行なわれるから被処理金属表面の付着物が炉外に放出されることと相まつてきわめて高い光輝性を

得ることができる。

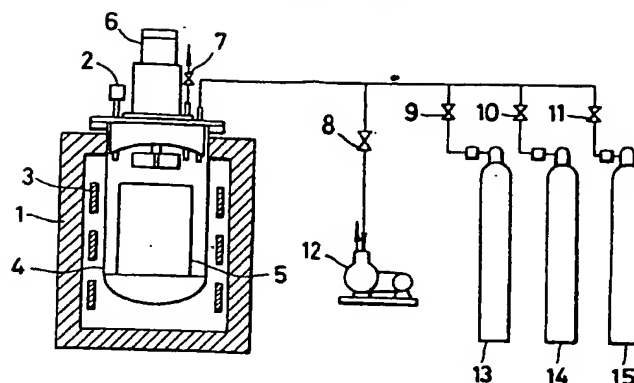
さらに、この発明によれば、炉内温度が一定限度を超えた時点では、炉内残存酸素量を制御して還元性雰囲気中で熱処理を行なうから、酸化、脱炭等を防止する効果が併せて得られる利点がある。

第1図

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施装置を示す説明図、第2図は自動炉気制御のブロック図である。

図中、1は熱処理炉、2は酸素分析装置、13は窒素ガスボンベ、14は水素ガスボンベ、15はプロパンガスボンベである。



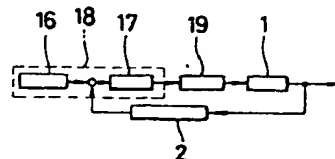
特許出願人 オリエンタルエンジニアリング株式会社

代理人 弁理士 森 哲 也

弁理士 内 藤 嘉 昭

弁理士 清 水 正

第2図



BEST AVAILABLE COPY